

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-298350  
 (43)Date of publication of application : 24.10.2000

(51)Int.Cl. G03F 7/039  
 C08F232/00  
 C08K 5/00  
 C08L 45/00  
 G03F 7/004  
 G03F 7/11  
 G03F 7/38  
 G03F 7/40  
 H01L 21/027

(21)Application number : 2000-065165 (71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH CORP <IBM>

(22)Date of filing : 09.03.2000 (72)Inventor : VARANASI PUSHKARA RAO  
 ALLEN ROBERT D  
 TOMAS I WOROU  
 JULIAN OPITZ  
 DEPIETRO RICHARD A  
 MARGARET C LAWSON  
 ANN MARIE MYUUHAATAA  
 JOSEPH F MANISCALCO  
 MAHAMUUDO EMU HOJISUTE  
 JORDHAMO GEORGE M  
 ITO HIROSHI

## (30)Priority

Priority number : 99 266341	Priority date : 11.03.1999	Priority country : US
99 266342	11.03.1999	
99 266343	11.03.1999	US
99 266344	11.03.1999	US
		US

## (54) PHOTORESIST COMPOSITION CONTAINING CYCLIC OLEFIN POLYMER AND ADDITIVE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a photoresist composition using an acid as a catalyst, capable of forming an image with radiation of 193 nm and capable of forming a photoresist structure having high resolution and high etching resistance by development.

**SOLUTION:** The photoresist composition comprises a combination of a cyclic olefin polymer, a photosensitive acid-generating agent and a substantially transparent bulky hydrophobic additive. The cyclic olefin polymer contains a cyclic olefin unit having a polar functional group which promotes dissolution in an aqueous alkali solution and the cyclic olefin unit having an acid-labile group which inhibits the dissolution in the aqueous alkali solution. The hydrophobic additive is selected from the group comprising a saturated steroid compound, a non-steroid cycloaliphatic compound and a non-steroid polycycloaliphatic compound having an acid-labile bond.

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-298350

(P2000-298350A)

(43)公開日 平成12年10月24日 (2000.10.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 03 F 7/039	6 0 1	G 03 F 7/039	6 0 1
C 08 F 232/00		C 08 F 232/00	
C 08 K 5/00		C 08 K 5/00	
C 08 L 45/00		C 08 L 45/00	
G 03 F 7/004	5 0 1	G 03 F 7/004	5 0 1

審査請求 有 請求項の数41 OL (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-65165(P2000-65165)

(71)出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州  
アーモンク (番地なし)

(74)代理人 100086243

弁理士 坂口 博 (外1名)

(22)出願日 平成12年3月9日 (2000.3.9)

最終頁に続く

(31)優先権主張番号 09/266341

(32)優先日 平成11年3月11日 (1999.3.11)

(33)優先権主張国 米国 (US)

(31)優先権主張番号 09/266342

(32)優先日 平成11年3月11日 (1999.3.11)

(33)優先権主張国 米国 (US)

(31)優先権主張番号 09/266343

(32)優先日 平成11年3月11日 (1999.3.11)

(33)優先権主張国 米国 (US)

(54)【発明の名称】 環式オレフィン重合体および添加剤を含むフォトレジスト組成物

## (57)【要約】

【課題】 193 nm の放射で結像可能であり、現像によって解像度が高く耐エッチング性が高いフォトレジスト構造を形成することのできる、酸を触媒とするフォトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 このフォトレジスト組成物は、環状オレフィン重合体と、感光性酸発生剤と、実質的に透明な、かさの大きい疎水性添加剤との組合せよりなる。環状オレフィン重合体は、i) アルカリ水溶液中における溶解を促進する、極性官能基を有する環状オレフィン単位と、ii) アルカリ水溶液中における溶解を阻止する、酸に不安定な基を有する環状オレフィン単位とを含有する。疎水性添加剤は、飽和ステロイド化合物、非ステロイド脂環式化合物、及び、酸に不安定な結合を有する非ステロイド多脂環式化合物からなる群から選択される。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 環式オレフィン重合体と、(b) 感光性酸発生剤と、(c) 実質的に透明な、かさの大きい疎水性添加剤とを含む、フォトレジスト組成物。

【請求項2】前記環式オレフィン重合体が、

i) 極性官能性を有する環式オレフィン単位と、  
ii) アルカリ水溶液中での溶解度を抑制する酸に不安定な基を有する環式オレフィン単位とを有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】前記極性官能基が、 $pK_a$ が約13以下の酸性極性官能基、 $pK_a$ が約13を超える非酸性極性官能基、またはこれらの組合せからなる群から選択されたものである、請求項2に記載の組成物。

【請求項4】前記環式オレフィン単位 i) が、カルボキシル基、スルホンアミジル基、フルオロアルコール基、およびその他の酸性極性基からなる群から選択された酸基を有する酸性極性官能基を含有する、請求項2に記載の組成物。

【請求項5】前記酸基がカルボキシル基である、請求項4に記載の組成物。

【請求項6】前記環式オレフィン単位 ii) が、第三アルキルカルボキシルエステル、第三シクロアルキルカルボキシル、エステルケタール、およびエステルアセタールからなる群から選択された1つの基を含有する酸に不安定な保護基を含む、請求項2に記載の組成物。

【請求項7】前記かさの大きい疎水性添加剤が、少なくとも10個の炭素原子を含み脂環式基を有する化合物を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項8】前記疎水性添加剤が、飽和ステロイド化合物、非ステロイド脂環式化合物、および少なくとも2個の脂環式基の間に酸に不安定な結合基を有する非ステロイド多脂環式化合物からなる群から選択された化合物を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項9】前記飽和ステロイド化合物が、少なくとも1個の酸に不安定なペンドント保護基を有する少なくとも1個の飽和C<sub>17</sub>ステロイド脂環式骨格を含む、請求項8に記載の組成物。

【請求項10】前記飽和ステロイド化合物がさらに、水酸基、ホルミル基、アセチル基、およびフルオロアセチル基からなる群から選択された、少なくとも1個の追加のペンドント基を含む、請求項9に記載の組成物。

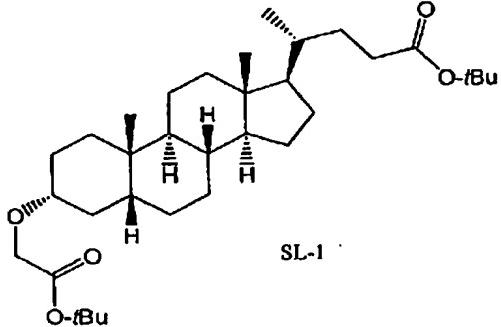
【請求項11】前記飽和ステロイド化合物が、コレートエステル、エステル変性リソコレート、エステル変性コレートエステル、および空間を有するリソコレートからなる群から選択されたステロイド化合物を含む、請求項8に記載の組成物。

【請求項12】前記飽和ステロイド化合物が、t-ブチルリソコレート、t-ブチルデオキシコレート、t-ブチルコレート、t-ブチル-3-トリフルオロアセチルリソコレート、t-ブチル-3-アセチルリソコレー

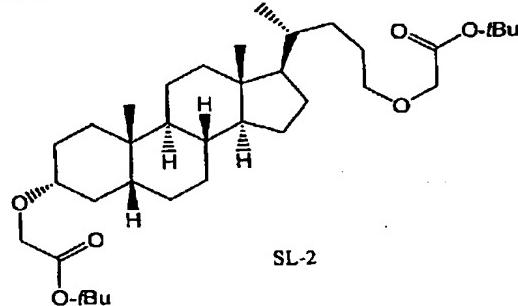
2

ト、t-ブチル-3-ピバリルリソコレート、t-ブチル-3,7,12-トリホルミルコレート、t-ブチルトリス-(3,7,12-トリフルオロアセチル)コレート、および間隔をあけたリソコレート構造、

## 【化1】



## 【化2】



(式中 t-Bu は第三ブチル基) からなる群から選択されたものである、請求項1に記載の組成物。

【請求項13】前記飽和ステロイド化合物が、t-ブチル-3-トリフルオロアセチルリソコレートである、請求項12に記載の組成物。

【請求項14】前記疎水性非ステロイド脂環式化合物が、少なくとも1個の非ステロイドC<sub>6</sub>より高級の脂環式基を含む、請求項8に記載の組成物。

【請求項15】前記疎水性非ステロイド脂環式化合物が、少なくとも1個の非ステロイドC<sub>10</sub>～C<sub>30</sub>脂環式基を含む、請求項14に記載の組成物。

【請求項16】前記疎水性非ステロイド脂環式化合物が、少なくとも1個の酸に不安定なペンドント保護基を有する、請求項14に記載の組成物。

【請求項17】前記疎水性非ステロイド脂環式化合物が、第三アルキルカルボキシルエステル、第三シクロアルキルカルボキシル、エステルケタール、およびエステルアセタールからなる群から選択された、酸に不安定な保護基を含む、請求項15に記載の組成物。

【請求項18】前記疎水性非ステロイド脂環式化合物が、第三アルキルカルボキシルエステルを含む、請求項17に記載の組成物。

【請求項19】前記疎水性非ステロイド多脂環式化合物

50

が、少なくとも2個の非ステロイドC<sub>7</sub>より高級の脂環式基を含む、請求項8に記載の組成物。

【請求項20】前記疎水性非ステロイド脂環式化合物が、少なくとも2個の非ステロイドC<sub>10</sub>～C<sub>30</sub>脂環式基を含む、請求項19に記載の組成物。

【請求項21】前記疎水性非ステロイド多脂環式化合物が、2個の酸に不安定な結合基を有する、請求項19に記載の組成物。

【請求項22】前記疎水性非ステロイド脂環式化合物が、第三アルキルカルボキシルエステル、第三シクロアルキルカルボキシル、エステルケタール、およびエステルアセタールからなる群から選択された、酸に不安定な結合基を含む、請求項21に記載の組成物。

【請求項23】前記2個の酸に不安定な結合基が、2個の互いに結合した第三アルキルカルボキシルエステルを含む、請求項21に記載の組成物。

【請求項24】前記環式オレフィン重合体の重量に対して、約5～25重量%の前記疎水性添加剤を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項25】前記環式オレフィン重合体が、約10～80モル%の環式オレフィン単位i)と、約20～90モル%の環式オレフィン単位ii)を含有する、請求項2に記載の組成物。

【請求項26】前記環式オレフィン重合体が、実質的に環式オレフィン単位i)と環式オレフィン単位ii)からなる、請求項2に記載の組成物。

【請求項27】基板上のパターン形成したフォトレジスト構造であって、前記フォトレジストが(a)環式オレフィン重合体と、(b)感光性酸発生剤と、(c)実質的に透明な、かさの大きい疎水性添加剤とを含む、フォトレジスト構造。

【請求項28】前記環式オレフィン重合体が、i)極性官能基を有する環式オレフィン単位と、ii)アルカリ水溶液中の溶解度を抑制する酸に不安定な基を有する環式オレフィン単位とを有する、請求項27に記載のフォトレジスト構造。

【請求項29】前記疎水性添加剤が、飽和ステロイド化合物、非ステロイド脂環式化合物、および、少なくとも2個の脂環式基の間に酸に不安定な結合基を有する非ステロイド多脂環式化合物からなる群から選択された化合物を含む、請求項27に記載のフォトレジスト構造。

【請求項30】基板上にパターン形成したフォトレジスト構造を形成する方法であって、

(A)前記基板に(a)環式オレフィン重合体と、(b)感光性成分と、(c)実質的に透明な、かさの大きい疎水性添加剤とを含むフォトレジスト組成物を塗布して、前記基板上にフォトレジスト層を形成するステップと、

(B)前記基板をパターンに従って放射で露光することにより、前記放射で露光した前記フォトレジスト層の領域に、前記感光性成分により酸を発生させるステップ

域に、前記感光性成分により酸を発生させるステップと、

(C)前記基板を水性アルカリ現像液に接触させることにより、前記フォトレジスト層の前記露光領域を選択的に前記現像液で溶解し、パターン形成したフォトレジスト構造を前記基板上に形成させるステップとを含む方法。

【請求項31】前記環式オレフィン重合体が、

i)極性官能基を有する環式オレフィン単位と、ii)アルカリ水溶液中の溶解度を抑制する酸に不安定な基を有する環式オレフィン単位とを含む、請求項30に記載の方法。

【請求項32】前記疎水性添加剤が、飽和ステロイド化合物、非ステロイド脂環式化合物、および、少なくとも2個の脂環式基の間に酸に不安定な結合基を有する非ステロイド多脂環式化合物からなる群から選択された化合物を含む、請求項30に記載の方法。

【請求項33】ステップ(B)で使用する前記放射が、250nmより短い紫外線放射である、請求項30に記載の方法。

【請求項34】ステップ(B)とステップ(C)との間に前記基板をベーキングするステップをさらに含む、請求項30に記載の方法。

【請求項35】基板上にパターン形成した材料の構造を形成する方法であって、前記材料が、半導体、セラミック、および金属からなる群から選択されたものであり、(A)前記材料の層を有する基板を形成するステップと、

(B)前記基板に(a)環式オレフィン重合体と、(b)感光性成分と、(c)実質的に透明な、かさの大きい疎水性添加剤とを含むフォトレジスト組成物を塗布して、前記基板上にフォトレジスト層を形成するステップと、

(C)前記基板をパターンに従って放射で露光することにより、前記放射で露光した前記フォトレジスト層の領域に、前記感光性成分により酸を発生させるステップと、

(D)前記基板を水性アルカリ現像液に接触させることにより、前記フォトレジスト層の前記露光領域を選択的に前記現像液で溶解し、パターン形成したフォトレジスト構造を前記基板上に形成するステップと、

(E)フォトレジスト構造のパターンをエッチングにより、前記フォトレジスト構造のパターン中の空間を介して、前記材料の層に転写するステップとを含む方法。

【請求項36】前記環式オレフィン重合体が、

i)極性官能基を有する環式オレフィン単位と、ii)アルカリ水溶液中の溶解度を抑制する酸に不安定な基を有する環式オレフィン単位とを含む、請求項35に記載の方法。

【請求項37】前記疎水性添加剤が、飽和ステロイド化

合物、非ステロイド脂環式化合物、および、少なくとも2個の脂環式基の間に酸に不安定な結合基を有する非ステロイド多脂環式化合物からなる群から選択された化合物を含む、請求項35に記載の方法。

【請求項38】前記エッチングが、反応性イオン・エッティングにより行われる、請求項35に記載の方法。

【請求項39】前記材料の層と前記フォトレジスト層との間に少なくとも1層の中間層を設け、ステップ(E)が、前記中間層を介してエッチングするステップを含む、請求項35に記載の方法。

【請求項40】前記放射が、約250nmより短い波長を有する、請求項35に記載の方法。

【請求項41】ステップ(C)とステップ(D)との間に前記基板をベーキングする、請求項35に記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、短波長の放射に適応して高解像度のパターンを形成することのできるフォトレジスト組成物、及び、そのようなレジスト組成物を用いたパターン形成方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】マイクロエレクトロニクス産業をはじめ、その他の微小構造の製造に関係する産業(たとえば微小機械、磁気抵抗ヘッドなど)で、構造的フィーチャの寸法を縮小する必要性が続いている。マイクロエレクトロニクス産業では、この必要性は、微小電子装置の寸法を縮小すること、所定の寸法のチップに搭載する回路量を増大させることのいずれかまたは両方である。

【0003】装置の寸法を縮小する能力は、縮小したフィーチャと隙間を高い信頼性で解像するフォトリソグラフィ技術の能力によって制限される。光学装置の性質は、一部はリソグラフィのパターンを生成するのに使用する光(または他の放射)の波長により、解像度を高める能力が制限されることである。そこで、フォトリソグラフィ処理に使用する光の波長を短くする傾向が続いている。最近、この傾向はいわゆるI線放射(350nm)から248nmの放射に移行している。

【0004】将来の小型化のためには、おそらく193nmの放射を使用するようになると考えられる。残念ながら、現在の248nmの放射を使用するフォトリソグラフィ処理の中心となるフォトレジスト組成物は通常、これより短い波長に使用するのには適さない。

【0005】フォトレジスト組成物は、所期の放射の波長で解像することができる、所期の光学的性質を持つものでなければならないが、フォトレジスト組成物はまた、像をパターン形成したフォトレジストから下層の基板層に転写するのに適した化学的、機械的特性を持つものでなければならない。したがって、パターンに従って露光されたポジティブ・フォトレジストは、所期のフォ

トレジスト構造を得るために、適切な解像応答(すなわち、露光された区域の選択的解像)が可能でなければならない。アルカリ水溶液現像剤を使用するフォトリソグラフィ技術で広範な実験をして、このような一般に使用される現像剤溶液で適切な解像作用を達成させることが重要である。

【0006】パターン形成したフォトレジスト構造(現像後)は、パターンの下層への転写に十分耐えなければならない。一般に、パターンの転写はある種の湿式化学エッチングまたはイオン・エッティングにより行われる。パターン形成したフォトレジスト層のパターン転写エッティング処理に耐える能力(すなわちフォトレジスト層の耐エッティング性)は、フォトレジスト組成物の重要な性質である。

【0007】フォトレジスト組成物には193nmの放射で使用するように設計されたものがあるが、これらの組成物は一般に1個または複数の上述の領域での性能が不足しているため、短波長での結像に真の解像度の利益をもたらしていない。したがって、良好な現像性と耐エッティング性を持つ、短波長の放射(たとえば250nmより短い、より好ましくは200nmより短い、最も好適には、193nmの紫外線)を使用して結像が可能なフォトレジスト組成物の必要性がある。

##### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、良好な現像性とパターン転写特性を有し、短波長の放射を使用して高解像度のフォトリソグラフィによるパターンを生成することができるフォトレジスト組成物を提供することである。

##### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、短波長の、例えば193nmの、結像用放射を使用する高解像度リソグラフィ性能を有するフォトレジスト組成物を提供する。本発明のフォトレジスト組成物は、結像用放射の波長によってのみ制限される非常に高解像度の、パターン転写に必要な、結像能力、現像性、および耐エッティング性の組合せを有する。本発明のフォトレジスト組成物は一般に、酸に不安定な官能基と、酸性極性官能基との組合せを有するシクロオレフィン重合体の存在を特徴としている。本発明のフォトレジスト組成物は、好ましくはさらに、193nmなど結像用放射の波長に実質的に透明な、かさの大きい(bulky)疎水性添加剤の存在を特徴としている。

【0010】本発明はまた、本発明のフォトレジスト組成物を利用して、フォトレジスト構造を形成する方法、およびこのフォトレジスト構造を利用してパターンを下層に転写する方法も提供する。本発明のフォトリソグラフィ法は、短波長の、最も好ましくは193nmの、紫外線放射によるパターンに従った露光の使用を特徴としている。本発明の方法は、好ましくは移相マスクを使用

することなく、寸法が約150nm未満のフィーチャ、さらに好ましくは寸法が約120nm未満または寸法が約115nm未満（開口数0.68の光学系を用いて）のフィーチャを解像することができる。

**【0011】**一態様では、本発明は、

(a) i) アルカリ水溶液中での溶解度を促進させる酸性極性官能基（moiety）または非酸性極性官能基を有する環式オレフィン単量体単位と、

i i) アルカリ水溶液中での溶解度を抑制する酸に不安定な基を有する環式オレフィン単量体単位とを有する、環式オレフィン重合体と、(b) 感光性成分と、(c) 紫外線放射に実質的に透明な、かさの大きい疎水性添加剤成分とを有する、フォトレジスト組成物を包含する。

**【0012】**本発明の環式オレフィン重合体は、好ましくは約5～40モル%の単位i)を含有する。本発明の環式オレフィン重合体は、好ましくは主として環式オレフィン単量体単位、さらに好ましくは主として単位i)および単位i i)からなる。かさの大きい疎水性添加剤は、好ましくは脂環式基を含む。好ましい疎水性添加剤は、飽和ステロイド化合物、非ステロイド脂環式化合物、および、複数の酸に不安定な結合を有する非ステロイド多脂環式化合物からなる群から選択されたものである。

**【0013】**本発明の環式オレフィン重合体は、好ましくは主として環式オレフィン単量体単位からなり、さらに好ましくは主として単位i)と単位i i)からなる。単位i)は、 $pK_a \leq 13$ の酸性極性基を含むものが好ましい。疎水性非ステロイド脂環式成分は、C<sub>10</sub>またはこれより高級の脂環式基を含むものが好ましい。また、本発明のHNMP成分は、C<sub>7</sub>またはこれより高級の脂環式基を含むものが好ましく、HNMPの酸による分解（cleaving）によって、複数の酸性極性基を有する化合物、もしくは、それぞれが少なくとも1個の酸性極性基を有する複数の化合物のいずれか、またはそれら両方の化合物を生成することが好ましい。

**【0014】**他の態様では、本発明は基板上にパターン形成したフォトレジスト構造を形成する方法を包含する。この方法は、(a) 本発明のフォトレジスト組成物の表面層を有する基板を形成するステップと、(b) フォトレジスト層をパターンに従って放射で露光し、それによってフォトレジスト層の一部を放射で露光するステップと、(c) フォトレジスト層をアルカリ水溶液現像剤に接触させてフォトレジスト層の露光部分を除去し、パターン形成されたフォトレジスト構造を形成するステップとを含む。最も好ましくは、前記方法のステップ(b)で使用する放射は、193nmの紫外線放射である。

**【0015】**本発明はまた、本発明の組成物を含有するパターン形成したフォトレジスト構造を利用して、導電性、半導電性、磁性、または絶縁性構造を製造するプロ

セスも包含する。

**【0016】**本発明のこれらの態様、および他の態様について、下記に詳細に述べる。

**【0017】**

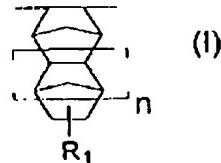
**【発明の実施の形態】**本発明のフォトレジスト組成物は一般に、i) アルカリ水溶液中での溶解度を促進させる酸性極性官能基を有する環式オレフィン単量体と、i i) アルカリ水溶液中での溶解度を抑制する酸に不安定な基を有する環式オレフィン単量体とを含有する重合体の存在を特徴とする。この環式オレフィン重合体は、環式オレフィン単量体i)が40モル%以下であることが好ましい。この組成物はさらに、結像用放射の波長に実質的に透明な、かさの大きい（bulky）疎水性添加剤の存在を特徴とする。これらの組成物は、良好な現像性とパターン転写特性を有し、短波長の、例えば193nmの、放射を使用し高解像度のフォトリソグラフィによるパターンを生成することができる。

**【0018】**本発明はさらに、本発明のフォトレジスト組成物を含有するパターン形成したフォトレジスト構造と、このようなフォトレジスト構造の製法、ならびにこのフォトレジスト構造を利用して、導電性、半導電性、および絶縁性構造の全部またはいずれかを形成する方法を包含する。

**【0019】**本発明のフォトレジスト組成物は一般に、(a) i) アルカリ水溶液中での溶解度を促進させる酸性極性官能基を有する環式オレフィン単量体と、i i) アルカリ水溶液中での溶解度を抑制する酸に不安定な基を有する環式オレフィン単量体とを有する、環式オレフィン重合体と、(b) 感光性成分と、(c) 紫外線放射に実質的に透明な、かさの大きい添加剤成分とを有する。

**【0020】**本発明のレジスト組成物に使用される環式オレフィン単量体i)は、アルカリ水溶液中での溶解度を促進させる酸性極性基または非酸性極性基を有するどのような環式オレフィン単量体単量体であってもよい。環式オレフィン単量体の例には、構造(I)で示す下記の単量体があり、式中R<sub>1</sub>は極性基、nは0または正の整数である。

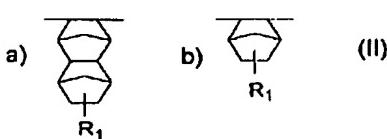
**【化3】**



**【0021】**さらに好ましくは、環式オレフィン単量体i)は下記のa)、b)から選択される。

**【化4】**

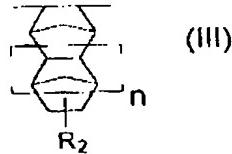
9



式中R<sub>1</sub>はアルカリ水溶液中での溶解度を促進させる酸性極性基または非酸性極性基である。この酸性極性基は、pK<sub>a</sub>が約13以下であることが好ましい。好ましい酸性極性基は、カルボキシル基、スルホニアミジル基、フルオロアルコール基、その他の酸性極性基からなる群から選択された極性基を含む。好ましい酸性極性基は、カルボキシル基である。一方、好ましい非酸性極性基は、pK<sub>a</sub>が約13より大きく、少なくとも1つの、酸素、窒素またはいおうなどのヘテロ原子を含む。必要があれば、異なる極性官能基を有する環式オレフィン単位i)の組合せを使用することもできる。好ましくは、少なくともいくつか、あるいはすべての環式オレフィン単位i)は、酸性極性官能基である。

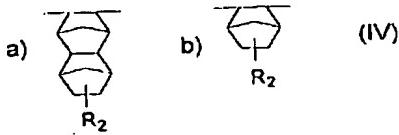
【0022】環式オレフィン単位i)は、アルカリ水溶液中での溶解度を抑制する酸に不安定な基を有するどのような環式オレフィン単量体単位であってもよい。環式オレフィン単量体の例には、構造(III)で示す下記の単量体があり、式中R<sub>2</sub>は酸に不安定な保護基、nは0または正の整数である。

## 【化5】



【0023】さらに好ましくは、環式オレフィン単位i)は下記のa)、b)から選択される。

## 【化6】



式中R<sub>2</sub>は酸に不安定な保護基を表す。好ましい酸に不安定な保護基は、第三アルキル（またはシクロアルキル）カルボキシルエステル（たとえばt-ブチル、メチルシクロペンチル、メチルシクロヘキシル、メチルアダマンチル）、エステルケタール、およびエステラセタールからなる群から選択されたものである。第三ブチルカルボキシルエステルが、最も好ましい酸に不安定な保護基である。必要があれば、異なる保護官能基を有する環式オレフィン単位i)の組合せを使用することもできる。

【0024】集積回路構造およびその他の微小構造の製

50

10

造に使用するフォトリソグラフィ用途には、本発明の環式オレフィン重合体は約5～80モル%、好ましくは約10～約60モル%の環式オレフィン単位i)を含有するものが好ましい。環式オレフィン単位i)が、主としてカルボン酸官能化単位からなる場合、本発明の環式オレフィン重合体は、好ましくは約5～30モル%、さらに好ましくは約10～25モル%、最も好ましくは約10～20モル%の環式オレフィン単位i)を含有する。環式オレフィン単位i)が、スルホニアミジル酸性極性基を有する単位からなる場合、これらの単位は、環式オレフィン重合体組成物全体に対して、好ましくは約15～50モル%、さらに好ましくは約20～40モル%存在する。環式オレフィン単位i)が、主として他の酸性官能化単位からなる場合、本発明の環式オレフィン重合体は、さらに好ましくは約10～80モル%、最も好ましくは約20～40モル%の環式オレフィン単位i)を含有する。本発明の環式オレフィン重合体は、少なくとも約20モル%、好ましくは少なくとも約30モル%、さらに好ましくは約40～90モル%、最も好ましくは、約60～約90モル%の環式オレフィン単位i)を含有する。カルボン酸を酸性基として使用する場合、約80～90モル%、他の酸性官能化単位を使用する場合、約60～80モル%の環式オレフィン単位i)を含有するのが好ましい。本発明の環式オレフィン重合体は、単位i)および単位i)のほかに、他の単量体単位を含有するものであってもよい。好ましくは、本発明の環式オレフィン重合体が含有するこのような他の単量体単位は、約40モル%以下、さらに好ましくは約20モル%以下とする。さらに好ましくは、本発明の環式オレフィン重合体は、実質的に単位i)および単位i)のみからなるものである。

【0025】本発明のフォトレジスト組成物は、環式オレフィン重合体のほかに感光性成分として感光性酸発生剤(PAG)を含有する。本発明はどのような特定のPAGまたはPAGの組合せを使用することに限定されず、すなわち、本発明の利点は、当業者に周知の各種の感光性酸発生剤を使用して達成することができる。好ましいPAGは、アリール基を少量しか（好ましくは全く）含有しないものである。アリール基を含有するPAGを使用する場合、結像用放射の波長（例えば193nm）におけるPAGの吸収特性により、配合物に含まれるPAGの量が限定される。

【0026】適当な感光性酸発生剤の例には、ヘキサフルオロアンチモン酸トリアリールスルホニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸ジアリールヨードニウムなどのオニウム塩、ヘキサフルオロヒ酸塩、トリフレート類、スルホン酸パーフルオロアルカン（たとえばスルホン酸パーフルオロメタン、スルホン酸パーフルオロブタン、スルホン酸パーフルオロヘキサン、スルホン酸パーフルオロオクタン等）、ピロガロール類（たとえばピロガロー

ルのトリメシル酸塩またはピロガロールのトリスルホン酸塩)などの置換スルホン酸アリール類、ヒドロキシイミドのスルホン酸エステル、N-スルホニルオキシナフタルイミド類(N-ショウのうスルホニルオキシナフタルイミド、N-ペントラフルオロベンゼンスルホニルオキシナフタルイミド)、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビススルホニルジアゾメタン、ナフトキノン-4-ジアジド、アルキルジスルホン、その他がある(しかし示したいずれのアリール基もアルキル置換されたものが好ましい)。

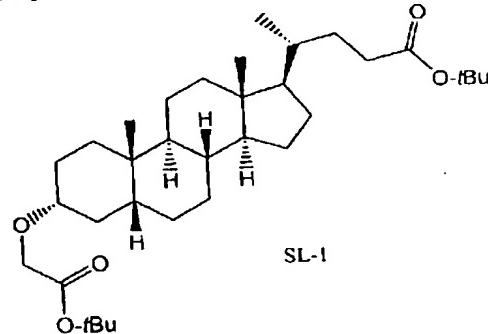
【0027】本発明のフォトレジスト組成物はさらに、結像用放射の波長(例えば、193 nm)に実質的に透明な、かさの大きい(bulky)疎水性添加剤('BH'添加剂)が存在するという特徴を有する。BH添加剂は一般に、通常のアルカリ水溶液現像剤と反応して、超微小なリソグラフィ・フィーチャを解像し、または解像能力を強化することができる。BH添加剂は、少なくとも1個の脂環式基が存在するという特徴を有するものが好ましい。BH添加剂は、少なくとも10個の炭素原子を含有するものが好ましく、少なくとも14個の炭素原子を含有するものがさらに好ましく、14~60個の炭素原子を含有するものが最も好ましい。BH添加剂はさらに、1個または複数の、酸の存在により分解して、フォトレジストの放射で露光した部分のアルカリ水溶液への溶解度を促進させる作用のある成分を生成する、酸に不安定なペンドント基などの基を含有するものが好ましい。好ましいBH添加剂は、飽和ステロイド('SS')化合物、非ステロイド脂環式('HNA')化合物、および少なくとも2個の脂環式基の間に酸に不安定な結合基を有する非ステロイド多脂環式('HNM P')化合物からなる群から選択されたものである。さらに好ましいBH添加剂には、リトコール酸-t-ブチル-3-トリフルオロアセチル、カルボン酸-t-ブチルアダマンタン、およびカルボン酸ビスアダマンチル-t-ブチルなどのリトコール酸塩がある。必要があれば、2種類以上のBH添加剂を組み合わせて使用することもできる。

【0028】本発明のフォトレジスト組成物に適した飽和ステロイド('SS')成分は一般に、従来のアルカリ水溶液現像剤と反応して、超微小なリソグラフィ・フィーチャを解像し、または解像能力を強化することができる。SS成分は、少なくとも1個の飽和ステロイド(C<sub>17</sub>)脂環式骨格構造が存在することを特徴とする。飽和ステロイド成分は、複数の飽和ステロイド基を有する化合物(たとえばビスステロイド、またはトリスステロイド)からなるものであってもよい。好ましくは、SS成分は、酸に不安定な基(たとえばフォトリソグラフィ工程中に生成する酸と反応し、これにより基が開裂して、アルカリ水溶液への溶解性を促進させる分子を生成する基)からなる群から選択される1個または複数のペンドント基を含有する。好ましいSS成分は、ホルミル

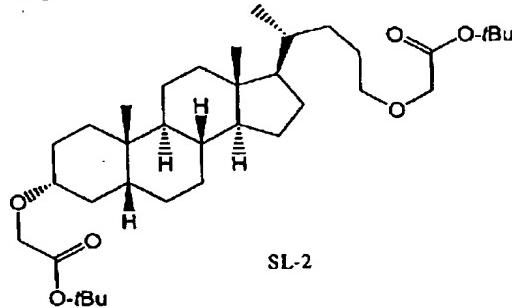
基、水酸基、およびトリフルオロアセチル基からなる群から選択された基などのペンドント基をさらに含有するものであってもよい。1個または複数の酸に不安定なペンドント基が存在する場合、下記に示す構造SL-1およびSL-2などの1個または複数のスペーサ基によって分離することができる。一般に、疎水性の高いSS成分が好ましい。必要があれば、複数のSS成分を組み合わせて使用してもよい。

【0029】好ましいSS成分の例には、コール酸エステル(たとえばリトコール酸-t-ブチル、デオキシコール酸-t-ブチル、コール酸-t-ブチル)、エステル変性リトコール酸エステル(たとえばリトコール酸-t-ブチル-3-トリフルオロアセチル、3-アセチルリトコール酸-t-ブチル、リトコール酸-t-ブチル-3-ピバリル)、エステル変性コール酸エステル(たとえばコール酸-t-ブチル-3, 7, 12-トリホルミル、コール酸-t-ブチル-トリス(3, 7, 12-トリフルオロアセチル))、および下記に示す構造SL-1およびSL-2などのスペーサ基を有するリトコール酸エステルがある。

## 【化7】



## 【化8】

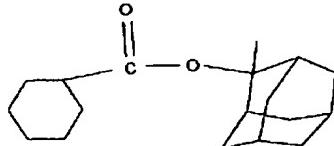


式中、tBuは第三ブチル基である。最も好ましいSS成分は、リトコール酸-t-ブチル-3-トリフルオロアセチルである。

【0030】本発明のフォトレジスト組成物に適した疎水性非ステロイド脂環式('HNA')成分は一般に、従来のアルカリ水溶液現像剤と反応して、超微小なリソグラフィ・フィーチャを解像し、または解像能力を強化

することができる。このHNA成分は、非ステロイド脂環式構造（すなわちステロイド化合物の特徴であるC<sub>17</sub>縮合環式構造を含有しない構造）が存在することを特徴とする。この脂環式構造は、少なくとも6個の炭素原子を含有するもの（C<sub>6</sub>）が好ましく、少なくとも10個の炭素原子を含有するものがさらに好ましく、10～30個の炭素原子を含有するものが最も好ましい。HNA添加剤全体としては、少なくとも約14個の炭素原子を含有するものが好ましく、約14～50個の炭素原子を含有するものがさらに好ましい。必要があれば、本発明のHNA添加剤は、1個または複数の脂環式基を含有するものであってもよい。この組成物が2個の脂環式基を有する場合、酸に不安定な結合基によって分離されることが好ましい。このような多脂環式化合物は、下記の式（V）で示される。

## 【化9】

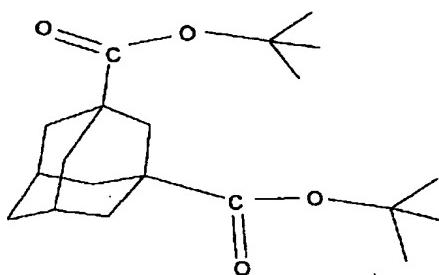


【0031】好ましくは、HNA成分は1個または複数の酸に不安定なペンダント基（たとえばフォトリソグラフィ工程で生成した酸と反応し、これにより基が開裂し、アルカリ水溶液への溶解性を促進する作用がある基）を含有する。好ましい酸に不安定な基は、第三アルキル（またはシクロアルキル）カルボン酸エステル、（たとえばt-ブチル、メチルシクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、メチルアダマンチル）、エステルケタール、およびエステルアセタールからなる群から選択されたものである。HNA成分はまた、フォトレジスト組成物の特性を強化するように、分子のかさの増大、および分子の疎水性の増大の両方またはいずれかを行なうペンダント基を含有するものであってもよい。1個または複数の酸に不安定なペンダント基は、1個または複数のスペーサ基により脂環式基から分離することができる。必要があれば、HNA成分を組み合わせて使用してもよい。

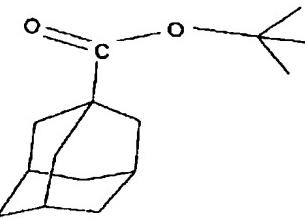
【0032】好ましいHNA成分の例には、アダマンタンのカルボン酸エステル、および高級溶融脂環式環構造がある。最も好ましいHNA成分は、t-ブチルカルボン酸アダマンタンである。

【0033】HNA成分のいくつかの例は、下記に示す構造を有するものである。

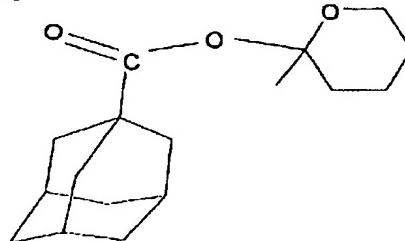
## 【化10】



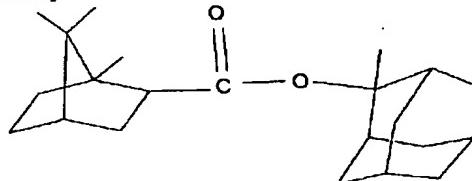
## 【化11】



## 【化12】



## 【化13】



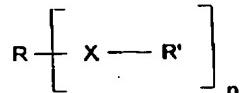
【0034】本発明のフォトレジスト組成物に適した酸に不安定な結合基を含有する疎水性非ステロイド多脂環式成分（「HNMP」）もまた一般に、従来のアルカリ水溶液現像剤と反応して、超微小なりソグラフィ・フィーチャを解像し、または解像能力を強化することができる。このHNMP成分は、少なくとも2個の明確な非ステロイド脂環式構造（すなわちステロイド化合物の特徴であるC<sub>17</sub>縮合環式構造を含有しない構造）が存在することを特徴とする。この脂環式環式構造は、ペンダント基を除いて少なくとも7個の炭素原子を含有するもの（C<sub>7</sub>）が好ましく、約10～30個の炭素原子を含有するものがさらに好ましい。HNMP成分全体としては、約20～60個の炭素原子を含有するものが好ましい。

【0035】概して、HNMP成分は、少なくとも2個の酸に不安定な結合基と、少なくとも2個の脂環式基を、少なくとも2個の脂環式基の間に酸に不安定な結合

が存在するように含有する化合物を包含する。

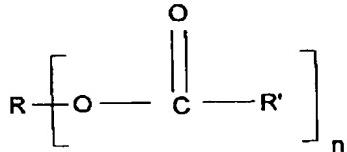
【0036】このHNMP化合物は、複数の酸に不安定な結合基と、複数の脂環式基を含有する。このような化合物の構造のひとつは、下記の式で表される。

【化14】



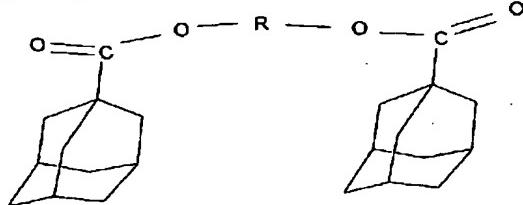
【0037】RとXとの間の結合は、少なくとも1個の $\text{X}_c - \text{R}'$  ( $\text{X}_c$ は $\text{R}'$ からの酸性極性ペンドント基) 誘導体が $\text{R} - \text{X}$ 結合の酸による開裂により生成するよう、酸に不安定な結合である。上式中、nは少なくとも2である。Rが脂環式基を含有する場合、少なくとも1個の $\text{R}'$ は脂環式基である。 $\text{R}'$ が脂環式基を含有しない場合、少なくとも2個の $\text{R}'$ がそれぞれ脂環式基である。 $\text{X}$ がカルボキシル基である場合、この構造は下記の式のようになる。

【化15】



式中、RとOとの結合が酸に不安定な結合である。開裂後も、カルボン酸基はR'上のペンドント基のままである。nが2、R'がアダマンタン基である場合、構造は下記の式のようになる。

【化16】



式中、Rは結合した2個のt-ブチルエステル基などの酸に不安定なエステル基の組合せ、(1が酸に不安定な結合の部位を示す下記の構造VIIa) または他の酸に

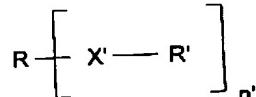
不安定な結合である。開裂の結果、カルボン酸ペンドント基とともに $\text{R}'$ 基を含有する複数の化合物が生成する。

【化17】



【0038】代わりに、HNMP化合物は下記の構造を有するものでもよい。

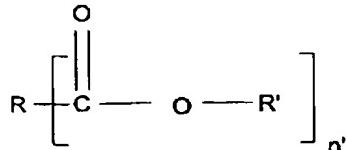
【化18】



式中、 $\text{R}'$ と $X'$ の間の結合は、 $\text{R}' - (\text{X}_c)_n$  ( $\text{X}_c$ はRからの酸性極性ペンドント基) 誘導体が $\text{R}' - \text{X}'$ 結合の酸による開裂により生成するよう、酸に不安定な結合である。上式中、n'は少なくとも2である。少なくとも1個の $\text{R}'$ 脂環式基であり、少なくとも1個のRまたは残留する $\text{R}'$ 基の合計は、アクリル基からなる。開裂後の結果はどの場合も、それが脂環式基を含有する2個のこれより小さい分子の生成と、Rから懸垂する複数の極性官能基の生成である。

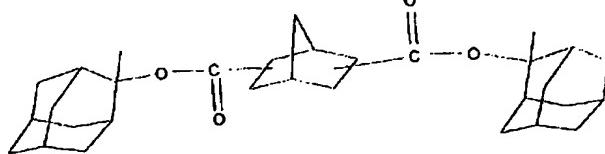
【0039】Xがカルボキシル基である場合、この構造は下記の式のようになる。

【化19】



開裂後、Rは複数の(n')カルボン酸ペンドント基を含有する。式中、Rはノルボルニル脂環式基であり、n'=2、各R'はアダマンタンを含有し、HNMP添加剤は下記の構造を有する。

【化20】

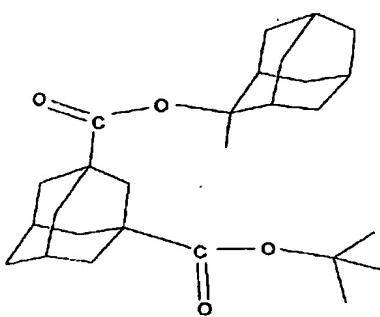


開裂後、ノルボルニル化合物は2個のカルボン酸ペンドント基を有する。

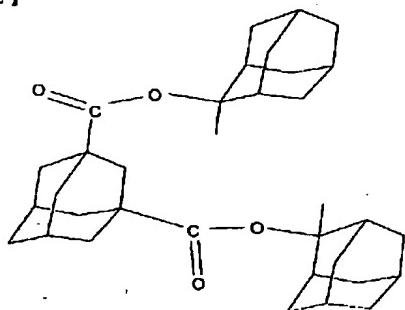
【0040】他の可能なHNMP添加剤構造には下記のものがある。

【化21】

17



【化22】



【0041】本発明に使用するHNMPで、酸に不安定な結合基はフォトリソグラフィ工程中に生成する酸と有利に反応し、これにより基が開裂して複数の分子を生成したり、分子量を実質的に減少させたりして、フォトレジストの放射で露光した部分のアルカリ水溶液への溶解性を促進させる。好ましい酸に不安定な結合基は、第三アルキル（またはシクロアルキル）カルボン酸エステル、（たとえばt-ブチル、メチルシクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、メチルアダマンチル）、エステルケタール、およびエステルアセタールからなる群から選択されたものである。HNMP成分はまた、フォトレジスト組成物の特性を強化するように、分子のかさの増大、および分子の疎水性の増大の両方またはいずれかを行なうペンドント基を含有するものであってもよい。必要があれば、HNMP成分を組み合わせて使用してもよい。

【0042】好ましいHNMP成分の例には、アダマンタンのビスカルボキシルエステルおよび高級溶融脂環式環構造がある。最も好ましいHNMP成分は、t-ブチルカルボン酸ビスアダマンタンである。

【0043】本発明のフォトレジスト組成物は通常、所期の基板に塗布する前に、溶剤を含有する。この溶剤は、フォトレジスト組成物の性能に過度の悪影響を与えることのない、酸触媒フォトレジストに従来から使用されているどのような溶剤でもよい。好ましい溶剤は、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサン、および酢酸エチルセロソルブである。

【0044】本発明の組成物はさらに、少量の染料／増感剤、塩基添加剤など、当業者に周知の補助成分を含有

10

18

する。好ましい塩基添加剤は、微量の酸を捕集し、しかもフォトレジストの性能に過度の悪影響を与えることのない、弱塩基である。好ましい塩基添加剤には、（脂肪族もしくは芳香族の）第三アルキルアミン類、または水酸化-t-ブチルアンモニウム（TBAH）などの水酸化-t-アルキルアンモニウムがある。

【0045】本発明のフォトレジスト組成物は、好ましくは組成物中の環式オレフィン重合体の合計重量に対して、約0.5～20重量%（さらに好ましくは約3～15重量%）の感光性酸発生剤を含有する。溶剤が存在する場合には、組成物全体が約50～90重量%の溶剤を含有するものが好ましい。この組成物は、好ましくは酸に感受性のある化合物の合計重量に対して、約1重量%以下の前記塩基添加剤を含有する。本発明のフォトレジスト組成物は、好ましくは組成物中の環式オレフィン重合体の合計重量に対して、少なくとも約5重量%、さらに好ましくは10～25重量%、最も好ましくは約10～20重量%のBH添加剤成分、またはHN A添加剤成分、HNMP添加剤成分、もしくはSS添加剤成分を含有する。

【0046】本発明は、本発明で使用する環式オレフィン重合体を合成するのに、どのような特定の方法にも限定されない。好ましくは、環式オレフィン重合体は付加重合により生成する。適切な技術の例は、B. F. グッドリッヂ社（B. F. Goodrich Company）に譲渡され、本明細書に参照として添付された米国特許第5468819号および第5705503号明細書に開示されている。

【0047】本発明の環式オレフィン重合体は、重量平均分子量が約5,000～100,000のものが好ましく、約10,000～50,000のものがさらに好ましい。

【0048】本発明のフォトレジスト組成物は、環式オレフィン重合体、PAG、BH添加剤成分、またはHN A、HNMP、もしくはSS成分と、他の所期の成分を、従来の方法を使用して化合させることにより生成することができる。フォトリソグラフィ法で使用するフォトレジスト組成物は一般に、かなりの量の溶剤を含む。

【0049】本発明のフォトレジスト組成物は、半導体基板上に集積回路を製造するのに用いるフォトリソグラフィ法で特に有用である。この組成物は、193 nmの紫外線放射を利用するフォトリソグラフィ法で特に有用である。他の放射（たとえば中波長紫外線、248 nmの遠紫外線、X線、電子線など）を使用する必要がある場合は、本発明の組成物は（必要ならば）適当な染料または増感剤を組成物に添加することにより、調整することができる。半導体のためのフォトリソグラフィに本発明のフォトレジスト組成物を使用する方法について、下記に説明する。

【0050】半導体へのフォトリソグラフィの応用は通

50

常、半導体基板上の材料の層への、パターンの転写が含まれる。半導体基板上の材料の層は、製造工程の段階、および最終製品のための所期の材料セットによって、金属の導電層、セラミックの絶縁層、半導体層、または他の材料でよい。多くの例で、反射防止コーティング(ARC)が、フォトレジスト層を塗布する前に、材料層へ塗布されている。ARC層は、酸触媒フォトレジストに適合するどのような従来のARCであってもよい。

【0051】代表的には、溶剤を含有するフォトレジスト組成物を、スピノ・コーティングまたはその他の技術を用いて所期の半導体基板に塗布する。次にフォトレジスト・コーティングを塗布した基板を加熱(露光前ベーキング)して、溶剤を除去し、フォトレジスト層の密着を改善することが好ましい。塗布する層の厚みは、好ましくは実質的に均一で、フォトレジスト層が後のリソグラフィ・パターンを、下層の基板材料層に転写する処理(通常は反応性イオン・エッチング)に十分耐えることを条件として、できるだけ薄いことが好ましい。露光前ベーキング工程は、約10秒から約15分間行なうことが好ましく、約15秒から約1分間行なうのがさらに好ましい。露光前ベーキング温度は、フォトレジストのガラス転移温度によって変化させることができる。好ましくは、露光前ベーキングは $T_g$ より少なくとも20°C低い温度で行なう。

【0052】溶剤を除去した後、フォトレジスト層をパターンに従って所期の放射(たとえば193nmの紫外線放射)で露光する。電子線などの走査粒子線を使用する場合、パターンに従った露光は基板を横切って光線を走査し、光線を所期のパターンに選択的に供給することにより達成することができる。さらに典型的には、波状の放射が193nmの紫外線放射などを形成する場合、パターンに従った露光はフォトレジスト層上に置いたマスクを介して行なう。193nmの紫外線放射では、全露光エネルギーは、好ましくは約100ミリジュール/ $c\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは約50ミリジュール/ $c\text{m}^2$ 以下(15~30ミリジュール/ $c\text{m}^2$ )である。

【0053】所期のパターンに従った露光を行った後、フォトレジスト層を通常、ベーキングして、酸触媒反応をさらに完全に進行させ、露光したパターンのコントラストを増大させる。露光後のベーキングは、好ましくは約100~175°C、さらに好ましくは約125~160°Cで行なう。露光後のベーキングは、約30秒から約5分間行なうことが好ましい。

【0054】露光後のベーキングを行った後、フォトレジストの放射で露光した部分を選択的に溶解するアルカリ溶液に、フォトレジスト層を接触させることにより、所期のパターンを有するフォトレジスト構造が得られる(現像される)。好ましいアルカリ溶液(現像剤)は、水酸化テトラメチルアンモニウムの水溶液である。好ましくは、本発明のフォトレジスト組成物は、従来から使

用されている0.26Nのアルカリ水溶液で現像することができる。本発明のフォトレジスト組成物はまた、0.14N、0.21N、または他の濃度のアルカリ水溶液で現像することもできる。次に、基板上に得られたフォトレジスト構造を、通常、乾燥して残留する現像液を除去する。本発明のフォトレジスト組成物は一般に、得られたフォトレジスト構造が高い耐エッティング性を有するという特長を有する。ある例では、当業者に周知の後シリル化技術を用いてフォトレジスト構造の耐エッティング性を強化することが可能である。本発明の組成物は、リソグラフィ・フィーチャの再現を可能にする。

【0055】次にフォトレジスト構造からのパターンを、下層の基板の材料(たとえばセラミック、金属、または半導体)に転写することができる。典型的には、転写は反応性イオン・エッチングまたは他のある種のエッチング技術により行なう。反応性イオン・エッチングでは、フォトレジスト層の耐エッティング性が得に重要である。このように、本発明の組成物、および得られたフォトレジスト構造は、集積回路装置の設計に用いられるような、金属配線、接触穴またはバイア、絶縁部(たとえばダマシン・トレンチまたは浅いトレンチによる絶縁)、キャパシタ構造のトレンチなど、パターンを形成した材料層構造の形成に使用することができる。

【0056】これらの(セラミック、金属、または半導体)フィーチャを形成する方法は通常、パターンを形成する基板の材料の層または部分を用意するステップと、この材料の層または部分の上にフォトレジストの層を塗布するステップと、このフォトレジストをパターンに従って放射で露光するステップと、露光されたフォトレジストを溶剤に接触させてパターンを現像するステップと、パターンの空間にあるフォトレジスト層の下層にある1層または複数の層をエッチングすることにより、パターンを形成した材料の層または基板の部分を形成するステップと、基板から残留するあらゆるフォトレジストを除去するステップとを含む。ある例では、フォトレジスト層の下にハード・マスクを用いて、さらに下層にある材料層または部分へのパターンの転写を容易にしている。このような方法の例は、米国特許第4855017号、第5362663号、第5429710号、第5562801号、第5618751号、第5744376号、第5801094号、および第5821469号明細書に開示されており、これらの特許は本明細書に参照として添付されている。パターンを転写する他の方法の例は、ウェイン・モロー(Wayne Moresu)、「半導体リソグラフィ、原理、実際、および材料(Semiconductor Lithography, Principles, Practices, and Materials)」、プレナム・プレス(Plenum Press)、1988年、第12章および第13章に記載されており、この開示は本明細書に参照として添付されている。本発明はどのような特定のリソグラフィ技術にも装置構造にも限定

されないことを理解されたい。

【0057】

【実施例】実験例1（比較例）

リソグラフィの実験を行う目的で、ノルボルネン-*t*-ブチルエステル (NB-*t*-BE) 85%と(ペンドン  
酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

NB- <i>t</i> -BEとNB-CA (85/15) の 共重合体	4
スルホン酸ジ- <i>t</i> -ブチルフェニルヨードニウ ムパーカルオロオクタン	0.16
水酸化テトラブチルアンモニウム	0.008

【0058】このフォトレジスト配合物を、シリコン・ウエーハに塗布した反射防止材料 (ArX<sup>(R)</sup>、シップレー・カンパニー (Shipley Company)) 層の上にスピニコートィング (30秒間) した。このフォトレジスト層を、真空ホット・プレート上で130°Cで60秒間ソフト・ベーキングして、厚み約0.4 μmの皮膜を形成した。次にウエーハを193 nmの放射 (0.6 NA ArF、ISIステッパー) で露光した。露光パターンは線のアレイで、最低0.1 μmの寸法の異なる間隔を持つものとした。露光したウエーハを、真空ホット・プレート上で150°Cで90秒間露光後ベーキングを行った。次に、パターン露光したフォトレジストを0.263 Nの水酸化テトラメチルアンモニウム現像剤で(パドル) 現像した。次にパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) で検査した。断面SEMパターンによれば、線が互いに重なったため、200 nm未満のL/S (線・間隔対) は解像されないことが判明した。200 nmを超える線・間隔対であっても、線間の過度のかす／残渣のため、完全には解像されなかつた。

【0059】実験例2

リトコール酸-*t*-ブチル-3-トリフルオロアセチルの合成  
上部攪拌機、熱電対温度監視装置、および窒素の入口を有する定圧滴下ロートを具備する12リットルの四つ口丸底フラスコに、リトコール酸500 g (1.328モル) と乾燥THF 4リットルを入れた。次に滴下ロートに、無水トリフルオロ酢酸1920 ml (13.6モル) を入れた。このフラスコを窒素雰囲気中で、氷で冷却し、温度を10°C未満に保って無水トリフルオロ酢酸を細い流れにして添加した。この混合物を1夜攪拌しながら室温に戻した後、ロータリー・エバポレータにより

ト基として) ノルボルネンカルボン酸 (NB-CA) 15%を含有するノルボルネン共重合体を含むフォトレジスト配合物を、下記の重量部で示した材料を配合することにより調製した。

【表1】  
37

NB-*t*-BEとNB-CA (85/15) の

4

0.16

0.008

溶剤および過剰の無水トリフルオロ酢酸を除去した。濃厚な粘性の中間生成物を12リットルのフラスコに戻し、さらに4リットルのTHFを加えた。滴下ロートに*t*-ブチルアルコール740 g (10モル) (固化を防止するため少量のTHFで希釈したもの) を入れた。フラスコを再度氷で冷却し、温度を10°C未満に保って*t*-ブチルアルコールを細い流れにして添加した。この混合物を一夜かけて室温に戻した。次に固体NaHCO<sub>3</sub>約200 gを添加し、攪拌をさらに2時間続けた。次にロータリー・エバポレータにより溶剤および過剰の*t*-ブチルアルコールを除去し、混合物を4リットルのエチルエーテルに溶解した後、800 mlのNaHCO<sub>3</sub>飽和溶液で3回慎重に洗浄した後、1000 mlの水で2回洗浄した。MgSO<sub>4</sub>上で攪拌しながら溶剤を1時間乾燥し、ろ過した後、ロータリー・エバポレータにより蒸発させた。濃厚な粘性の残渣を、ヘキサン中にシリカゲル800 gを含有する大型のカラムで、ヘキサンで徐々に溶出させた。生成物のフラクションを合わせてロータリー・エバポレータにより蒸発させ、残留した溶剤を窒素流中40°Cで減圧して、定量になるまで除去したところ、所期の生成物620 g (収率88%) が、灰色がかかった白色のシロップ状液体として得られた。この生成物を-78°Cでペンタンにより結晶化させて、低融点の白色のワックスを得た。

【0060】実験例3

この実験例は、飽和ステロイド添加剤を含有する本発明の組成物の利点を示すものである。フォトレジスト配合物を、下記の重量部で示した材料を配合することにより調製した。

【表2】

23

24

酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル	3 8
t-BE基とCA基を有するポリノルボルネン (t-BE/CA: 85/15)	4
スルホン酸ジ-t-ブチルフェニルヨードニウムパーグルオロオクタン	0. 1 6
リトコール酸t-ブチル-3-トリフルオロアセチル(例2)	0. 4
水酸化テトラブチルアンモニウム	0. 0 0 8

【0061】このフォトレジスト配合物を、シリコン・ウェーハに塗布した反射防止材料(ArX<sup>(R)</sup>、シップレー・カンパニー(Shipley Company))層の上にスピンドルコーティングし、パターンに従って露光し(193nmの放射)、実験例1と同様な方法により現像した。次に得られたパターンを走査型電子顕微鏡(SEM)で検査した。140nm以上の線・間隔対は良好に解像され、明確なプロファイルが得られた。この配合物に必要な露光エネルギーは、25~35mJ/cm<sup>2</sup>の範囲内であった。

#### 【0062】実験例4

アダマンタン-1-カルボン酸-t-ブチルエステルの合成  
600mlの塩化メチレン中にt-ブチルアルコール25.34g(0.342モル)を懸濁させた懸濁液に、室温でトリエチルアミン38.07g(0.3815モル)を添加した。得られた懸濁液を、透明な溶液になるまで、室温で攪拌した。前記溶液に0℃で塩化アダマン

酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル	3 8
t-BE基とCA基を有するポリノルボルネン (t-BE/CA: 85/15)	4
スルホン酸ジ-t-ブチルフェニルヨードニウムパーグルオロオクタン	0. 1 6
アダマンタン-1-カルボン酸t-ブチルエス テル(例4)	0. 4
水酸化テトラブチルアンモニウム	0. 0 0 8

【0064】このフォトレジスト配合物を、シリコン・ウェーハに塗布した反射防止材料(ArX<sup>(R)</sup>、シップレー・カンパニー(Shipley Company))層の上にスピンドルコーティングし、パターンに従って露光し(193nmの放射)、実験例1と同様な方法により現像した。次に得られたパターンを走査型電子顕微鏡(SEM)で検査した。140nm以上の線・間隔対は良好に解像され、明確なプロファイルが得られた。この配合物に必要な露光エネルギーは、20~30mJ/cm<sup>2</sup>の範囲内であった。

#### 【0065】実験例6

2,5-ビス(アダマンタン-1-カルボキシルオキ

タン-1-カルボニル74.75g(0.3762モル)を添加した。添加が完了した後、反応混合物を室温で12時間攪拌した後、還流状態で2時間攪拌した。反応混合物をろ過して反応中に生成した塩酸トリエチルアミンを除去した。ろ過液を水(×500ml)で数回洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥し、減圧で濃縮した。カラム・クロマトグラフィ(シリカゲル、ヘキサン/塩化メチレン9:1)により残渣を精製して、48.4g(~60%)の白色固体を得た。この固体は、NMR分光分析により、アダマンタン-1-カルボン酸-t-ブチルエステルであることが同定された。

#### 【0063】実験例5

この実験例は、アダマンタン-1-カルボン酸-t-ブチルエステルを含有する本発明の組成物の利点を示すものである。フォトレジスト配合物を、下記の重量部で示した材料を配合することにより調製した。

#### 【表3】

シ)-2,5-ジメチルヘキサンの合成 40 600mlの塩化メチレンに2,6-ジメチル-2,5-ヘキサンジオール50g(0.342モル)を懸濁させた懸濁液に、室温でトリエチルアミン76.14g(0.762モル)を添加した。得られた懸濁液を、透明な溶液になるまで、室温で攪拌した。前記溶液に0℃で塩化アダマンタン-1-カルボニル149.5g(0.7524モル)を添加した。添加が完了した後、反応混合物を室温で12時間攪拌した後、還流状態で2時間攪拌した。反応混合物をろ過して反応中に生成した塩酸トリエチルアミンを除去した。ろ過液を水(×500ml)で数回洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥し	0. 0 0 8
---	----------

た後、減圧で濃縮した。カラム・クロマトグラフィ（シリカゲル、ヘキサン／塩化メチレン 9 : 1）により残渣を精製して、128 g (~80%) の白色固形物を得た。この固形物は、NMR 分光分析により、2, 5-ビス(アダマンタン-1-カルボキシルオキシ) - 2, 5-ジメチルヘキサンであることが同定された。

## 【0066】実験例7

酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル	3.8
t-BE基とCA基を有するポリノルボルネン	4
(t-BE/CA: 8.5/1.5)	
スルホン酸ジ-t-ブチルフェニルヨードニウム	0.16
ムバーフルオロオクタン	
2, 5-ビス(アダマンタン-1-カルボキシルオキシ) - 2, 5-ジメチルヘキサン (例6)	0.4
水酸化テトラブチルアンモニウム	0.008

【0067】このフォトレジスト配合物を、シリコン・ウェーハに塗布した反射防止材料 (ArX<sup>(R)</sup>、シップレー・カンパニー (Shipley Company)) 層の上にスピンドルコーティングし、パターンに従って露光し (193 nm の放射)、実験例1と同様な方法により現像した。次

この実験例は、2, 5-ビス(アダマンタン-1-カルボキシルオキシ) - 2, 5-ジメチルヘキサンを含有する本発明の組成物の利点を示すものである。フォトレジスト配合物を、下記の重量部で示した材料を配合することにより調製した。

## 【表4】

20 に得られたパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) で検査した。130 nm 以上の線・間隔対は良好に解像され、明確なプロファイルが得られた。この配合物に必要な露光エネルギーは、20 ~ 30 mJ/cm<sup>2</sup> の範囲内であった。

## フロントページの続き

(51) Int.C1. <sup>7</sup>	識別記号
G 0 3 F	5 0 3
7/38	5 1 1
7/40	5 2 1
H 0 1 L	21/027

F I	テーマコード <sup>8</sup> (参考)
G 0 3 F	5 0 3
7/38	5 1 1
7/40	5 2 1
H 0 1 L	21/30
	5 0 2 R

(31) 優先権主張番号	09/266344
(32) 優先日	平成11年3月11日(1999. 3. 11)
(33) 優先権主張国	米国 (U.S.)
(72) 発明者	プシュカラ・ラーイ・ヴァナシー アメリカ合衆国12603 ニューヨーク州ポ ーキープシー ミスティ・リッジ・サーク ル 24
(72) 発明者	ロバート・ディー・アレン アメリカ合衆国95120 カリフォルニア州 サンホセ カレ・デル・コネホ 6186
(72) 発明者	トマス・アイ・ウォロウ アメリカ合衆国94587 カリフォルニア州 ユニオン・シティー ロイヤル・アン・ド ライブ 2656

(72) 発明者	ジュリアン・オピツ アメリカ合衆国95126 カリフォルニア州 サンホセ デ・マリエッタ・アベニュー 1670 ナンバー 3
(72) 発明者	リチャード・エイ・デピエトロ アメリカ合衆国95120 カリフォルニア州 サンホセ マウント・ホリー・ドライブ 6682
(72) 発明者	マーガレット・シー・ローソン アメリカ合衆国12545 ニューヨーク州ミ ルブルック ピー・オウ・ボックス 1348
(72) 発明者	アン=マリー・ミューハーター アメリカ合衆国12590 ニューヨーク州ワ ッピンガーズ・フォールズ ポピュラ・ブ ールバード 506

(72)発明者 ジョーゼフ・エフ・マニスカルコ  
アメリカ合衆国12449 ニューヨーク州レー  
ーク・カトリーナ コーウィン・プレース  
1

(72)発明者 マハムード・エム・ホジステ  
アメリカ合衆国12601 ニューヨーク州ボ  
ーキープシー マルチネリ・コート 5

(72)発明者 ジョージ・エム・ジョーダモ  
アメリカ合衆国12533 ニューヨーク州ホ  
ープウェル・ジャンクション ホリベリ  
ー・ドライブ 14

(72)発明者 イトウ・ヒロシ  
アメリカ合衆国95120 カリフォルニア州  
サンホセ エコー・リッジ・ドライブ  
7149